

椭圆偏振研究溅射气压对锰膜光学性质的影响

唐华杰, 张晋敏*, 金浩, 邵飞, 胡维前, 谢泉

(贵州大学 大数据与信息工程学院 新型光电子材料与技术研究所, 贵州 贵阳 550025)

摘要:采用射频磁控溅射技术在 Si(111)基片上制备金属锰膜,用椭圆偏振光谱在 2.0 ~ 4.0 eV 光子能量范围内研究了溅射压强对锰膜光学性质的影响。分别用德鲁得-洛伦兹模型以及有效介质模型对椭偏参数进行拟合,结果表明随压强增大薄膜致密度先增大后减少;折射率随压强增大先减少后增大;而消光系数随压强的变化与光子能量有关,在低能量区变化复杂,高能量区随压强增加与折射率规律一致。分析表明上述变化与薄膜的致密度密切相关。

关键词:射频溅射;金属锰膜;溅射气压;椭偏光谱

中图分类号:O484.4 + 1 文献标识码:

Influence of sputtering pressures on the optical properties of manganese film based on spectroscopic ellipsometry

TANG Hua-Jie, ZHANG Jin-Min*, JIN Hao, SHAO Fei, HU Wei-Qian, XIE Quan
(Institute of Advanced Optoelectronic Materials and Technology, College of Big data and Information Engineering,
Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: Spectroscopic ellipsometry was used to investigate the optical properties of Mn film deposited with different sputtering pressures on silicon substrates in the photo energy range of 2.0 ~ 4.0 eV. Parameterized analyses, based on Drude-Lorenz model and Bruggeman effective-medium approximation model, were used to fitting the elliptic parameters. The results imply that the density of Mn films first increases and then decreases with increasing of Ar pressure, whereas the refractive index changes with Ar pressure in a contrary way. Meanwhile, the extinction coefficient has a complex relationship with Ar pressure at lower photo energy, the extinction coefficient changes in line with the refractive index when photo energy exceeds 2.8 eV. Moreover, the effects of Ar pressure on optical constant of the film depend strongly on the variation of the Mn atomic density.

Key words: radio frequency sputtering, metal manganese film, sputtering pressure, spectroscopic ellipsometry

PACS: 78.66. - W, 78.20. Ci, 81.15. Cd

引言

半导体硅化物高锰硅(Higher manganese silicides, HMS) $MnSi_{1.7+x}$ ($x = 0.1 - 0.5$)是一种新型环境友好型材料,具有 0.4 ~ 0.96 eV 的直接或间接带隙^[1-3];HMS 具有较大的塞贝克系数、高的热电优

值、低电阻率、高温抗氧化以及耐腐蚀等特点^[1,4,5],被认为是重要的热电材料;基于 HMS 的红外探测器具有小的光电响应时间以及大的转换系数^[6],光电二极管具有高的光灵敏度^[7],HMS 也是极具发展潜力的光电子材料;并且 Mn、Si 在地壳储量丰富、无毒无害、价格便宜,HMS 被认为是环境友好的绿

收稿日期:2013-11-05,修回日期:2014-01-08

Received date: 2013-11-05, revised date: 2014-01-08

基金项目:国家自然科学基金项目(61264004);贵州省自然科学基金([2013]2119号);贵州省优秀科技教育人才省长专项基金([2011]40号);贵州省科技攻关项目([2011]3015);贵州省科技创新人才团队建设专项资金项目([2011]4002);贵州省教育厅“125”重大科技专项项目([2012]003)

Foundation items: Project supported by the National Natural Science Foundation of China (61264004), the Natural Science Foundation of Guizhou Province, China ([2013]2119), the Special Fund of Provincial Governor for Excellent Scientific and Education talents of Guizhou Province, China ([2011]40), the Key Technology Research and Development Program of Guizhou Province, China ([2011]3015), the Special Fund for Construction of Sci-Tech Innovative Talents Team of Guizhou Province, China ([2011]4002), the Special Fund for the Twelfth Five-Year Major Sci-Tech Program of Education Department of Guizhou Province, China ([2012]003)

作者简介(Biography):唐华杰(1988-),男,湖南邵阳人,硕士研究生,目前主要从事固体电子材料与器件方面的研究。

* 通讯作者(Corresponding author):E-mail: jmzhang@gzu.edu.cn

色材料。目前有多种制备 HMS 的方法,如机械合金化^[5]、离子束注入^[8]、温度梯度溶液法^[1]等,制备的高锰硅均为 P 型;而 Hou^[9]用磁控溅射制备的 HMS 薄膜呈现为 N 型,经热电测试结果表明薄膜功率因子在 483 K 达到 1 636 W/mK²,大于 P 型 HMS。实验与理论模拟^[10]均表明溅射气压对薄膜的质量影响较大,并且与金属锰膜有关的光学性质鲜有报道,因此有必要对溅射法制备的锰膜生长机制进行研究。

椭圆偏振测量技术是利用入射偏振光在待测样品表面反射前后偏振状态的改变来获得样品表面、界面信息以及光学性质的一种光学测试方法。由于具有测量精确可靠、适用范围广、对样品无损伤等优点而被广泛应用于薄膜生长过程的监测与控制以及材料光学常数的测量。用可变入射角全自动椭偏光谱仪研究磁控溅射制备的金属 Mn 膜的光学常数,并分析了溅射气压对薄膜光学性质的影响。

1 实验

1.1 薄膜制备

样品制备采用沈科仪高真空磁控溅射系统,溅射靶材是纯度为 99.95% 的金属 Mn 靶,基片为单面抛光的高阻 Si(111),溅射前基片先后经丙酮、酒精超声清洗 30 min,氢氟酸溶液($V_{FH}: V_{H_2O} = 1: 50$)浸泡 1 min,蒸馏水超声清洗 30 min,最后经反溅清洗 10 min 送入溅射室,反溅参数:本底真空 8.3×10^{-5} Pa、功率 105 W、溅射气压 6 Pa;溅射室本底真空为 2.0×10^{-5} Pa,溅射功率 120 W,Ar 气流量为 20 SCCM,溅射气压分别为 0.5、1.0、1.5、2.0 和 2.5 Pa。

1.2 椭圆偏振光谱测量

薄膜的光学性质采用复旦大学研制的可变入射角全自动椭偏光谱仪测量。测量在室温下进行,入射角分别取 65°、70°、75°,测量的能量范围为 2.0 ~ 4.0 eV,基本椭偏参数 Δ 和 ψ 定义为: $\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan\psi e^{i\Delta}$,其中 r_p, r_s 分别为偏振光在与入射面水平和垂直方向上的菲涅耳反射系数^[11],通过测量反射光的偏振状态可得到椭圆偏振参数 Δ, ψ 。而 Δ, ψ 与被测样品的结构与光学性质密切相关,对测得的 Δ, ψ 采用合适的模型进行拟合就可以得到样品的结构与光学参数。对拟合模型的选择应该考虑以下几个因素:拟合曲线与实验曲线在全谱范围内变化趋势应

一致;计算数据与实验数据在全谱范围内误差应尽量小,误差可用均方根表示^[12]:

$$\delta = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sqrt{(\psi_i^{\text{exp}} - \psi_i^{\text{calcu}})^2 + (\Delta_i^{\text{exp}} - \Delta_i^{\text{calcu}})^2}, \quad (1)$$

其中 N 是测得实验数据数目, $\psi_i^{\text{exp}}, \Delta_i^{\text{exp}}$ 为实验椭偏参量值, $\psi_i^{\text{calcu}}, \Delta_i^{\text{calcu}}$ 为理论计算椭偏参量值。

2 结果与讨论

2.1 光学模型

为了通过椭偏参数获得材料准确的光学信息,建立一个合适的光学模型显然是必要的。一个好的光学模型包含两方面信息,其一是薄膜的物理结构模型,包括是单层还是多层膜,每层是均匀膜还是多元粗糙膜;其二是薄膜的色散模型,色散模型取决于薄膜内在的微观物理机制,如描述半导体中电子带间跃迁的 FB 模型^[13]、描述非晶带间跃迁的 TL 模型^[14]、描述金属自由电子运动的 Drude 模型^[15]等。考虑到改变入射角(65°、70°、75°)得到的数据基本不变,且样品在测量能量范围内吸收大,可以忽略衬底的影响,因此可选用均质的空气/锰膜两相物理结构模型^[16];由于沉积的薄膜为金属,金属中有自由电子也有束缚电子,可以用德鲁得模型描述自由电子带内的色散行为,洛伦兹振子模型描述束缚电子带间及电子与晶格作用的色散行为^[15,17,18]。本文采用简单的德鲁得-洛伦兹二振子色散模型(DL Model)对 Δ, ψ 进行拟合,其色散关系为:

$$\varepsilon = 1 + \frac{A_1^2}{E_1^2 - E^2 + i\hbar\Gamma_1 E} + \frac{A_2^2}{E_2^2 - E^2 + i\hbar\Gamma_2 E} - \frac{\hbar^2\omega_p^2}{E^2 + i\hbar\Gamma_3 E}, \quad (2)$$

其中 E_i 为共振能量, ω_p 为自由电子等离子体频率, Γ_i ($i=1, 2, 3$) 为相应的阻尼系数, A_i 为振子振幅。

图 1 是用 DL 模型拟合得到的椭偏参数,由图可知在全谱范围内 Δ 拟合结果较好,而 ψ 在入射光子能量为 3.2 ~ 3.65 eV 内理论曲线与实验曲线变化趋势不一致,这必然与不同压强下沉积的薄膜机理有关。沈^[10]等利用二维粒子结合蒙特卡洛的方法模拟了磁控溅射气压与放电电流的关系,其结果表明气压过大或者过小辉光放电电流不稳定的,这意味着不同压强下溅射产生的锰原子数量与动能不一致,沉积到衬底时以三维岛状模式生长,因此不同压强生长薄膜的致密性有差异。Bruggeman 有效介质理论(effective medium theories, EMA)能很好的表征薄膜的粗糙度^[19],为了给出致密度差异的定量分

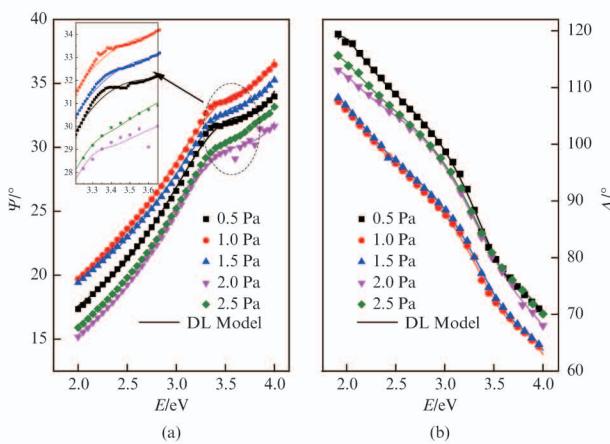


图1 不同气压下沉积样品的椭偏参数: (a) Δ (符号点)与 DL 模型拟合(线型); (b) ψ (符号点)与 DL 模型拟合(线型)

Fig. 1 Experimental ellipsometric ψ and Δ spectra (points) with the DL model fits (line) at various pressure

析,可以采用有效介质理论对上述 DL 模型进行优化,考虑到两相模型中衬底裸露可以将衬底与锰膜组成一有效介质层代替两相模型的锰膜,用锰膜的体积分数来表征膜的致密性,采用空气/有效介质两相模型,其色散关系如下:

$$f_{Mn} \frac{\epsilon_{Mn} - \epsilon_{eff}}{\epsilon_{Mn} + 2\epsilon_{eff}} + (1 - f_{Mn}) \frac{\epsilon_{Si} - \epsilon_{eff}}{\epsilon_{Si} + 2\epsilon_{eff}} = 0 \quad , \quad (3)$$

上式中 ϵ_{Mn} 为金属锰的介电常数与式(2)一致, ϵ_{eff} 代表有效介质的介电常数, ϵ_{Si} 为硅的介电常数, f_{Mn} 代表锰的体积分数. 拟合时用有效电常数拟合实验数据, ϵ_{Si} 的数据由参考文献^[20]给出, 图 2 是用 EMA 模型得到的椭偏参数与实验结果. 表 1 是相关的拟合参数数值.

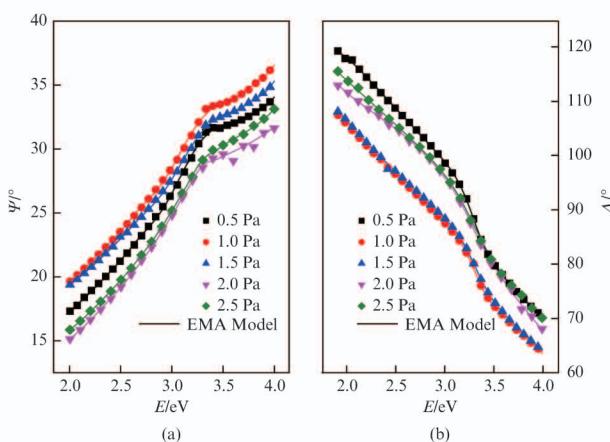


图2 不同气压下沉积样品的椭偏参数: (a) Δ (符号点)与 EMA 模型拟合(线型); (b) ψ (符号点)与 EMA 模型拟合(线型)

Fig. 2 Experimental ellipsometric ψ and Δ spectra (points) with the EMA model fits (line) at various pressure

表1 EMA 中锰膜拟合参数

Table 1 Fitting parameters of EMA model

压强	A_1	A_2	$\hbar\omega_p$	E_1	E_2
0.5 Pa	0.039 41	30.187 17	31.515 77	3.346 89	0.533 93
1.0 Pa	0.044 7	45.950 98	48.141	3.357 3	0.510 67
1.5 Pa	0.063 27	211.611	222.714	3.373 77	0.353 04
2.0 Pa	0.056 56	223.594	229.979	3.360 05	0.250 19
2.5 Pa	0.072 94	166.145 0	178.682	3.372 11	0.396 03

由图 2 可知在全谱范围内 EMA 模型拟合得到的结果与实验数据符合很好. 比较图 1 与图 2 可知有效介质模型比单纯德鲁得洛伦兹模型精确, 这恰好说明溅射气压对薄膜的致密性有影响. 表 2 给出了不同模型拟合得到的 δ 与 f_{Mn} 的值. 由表 2 可知, 采用 EMA 模型拟合拟合均方根误差小, 并且随着压强的增加锰的体积分数先增加后减少, 也就是说薄膜的致密度随压强的增大先增加后减少. 出现这种现象的原因可以从溅射气压对薄膜微观结构的影响进行分析, 整个溅射镀膜过程可以分成三个阶段: 第一阶段为高能原子产生阶段, 在起辉稳定后载能氩气分子不断碰撞靶, 将能量传递给靶原子使其获得的能量大于其逸出功溅射原子逸出, 这个过程影响溅射原子的产额; 第二阶段是高能溅射原子从靶中逸出至基片的过程, 该过程溅射原子与中性氩气分子将发生相互碰撞, 这个过程将影响基片上原子的沉积率和沉积原子的动能; 第三个阶段为薄膜在衬底成核长大的过程. 而溅射气压通过影响前两个过程来影响薄膜的成核长大, 在较低的气压下氩气分子较少溅射产额较低, 碰撞几率小, 产生的溅射原子在衬底动能较大, 大的动能降低了衬底对溅射原子的俘获率, 薄膜致密度不高; 随着氩气气压增加, 溅射产额增加, 在一定的溅射气压范围内, 碰撞几率的增大导致动能的降低, 此时薄膜的致密度随氩气气压的增加而增加; 当溅射气压继续增大碰撞导致溅射原子动能小于扩散激活能, 此时薄膜三维岛状生长而形成多孔的柱状, 致密度又降低. 正是上述原因才导致 EMA 模型比 DL 模型精确, f_{Mn} 随气压先增大后减小.

表2 拟合均方根误差与 Mn 体积分数

Table 2 Fitting parameters of RMSE and f_{Mn}

	0.5 Pa	1.0 Pa	1.5 Pa	2.0 Pa	2.5 Pa
δ_{DL}	0.392	0.170	0.149	0.381 6	0.294
δ_{EMA}	0.170 7	0.156 9	0.172 6	0.457 1	0.290 4
f_{Mn}	0.700	0.720	0.735	0.722	0.724

2.2 溅射气压对金属锰膜光学常数的影响

图 3 是不同溅射气压沉积的锰膜光学常数随入

射光子能量变化曲线。图 3(a)表明:(1)在同一压强下,随着入射光子的能量增加折射率降低,是正常色散关系;(2)不同压强下折射率不同,随着压强的增大折射率先减少后增加。图 3(b)表明:(1)压强 0.5 Pa、2.0 Pa、2.5 Pa 三个样品消光系数在 3.1~3.2 eV 之间有明显峰值,而压强 1.0 Pa 和 1.5 Pa 两个样品消光系数的峰值均比上述三个样品明显偏小;(2)入射光子能量大于 2.8 eV 时,随压强的增大消光系数先减少后增加,而入射光子能量小于 2.8 eV 时消光系数随压强变化较复杂。

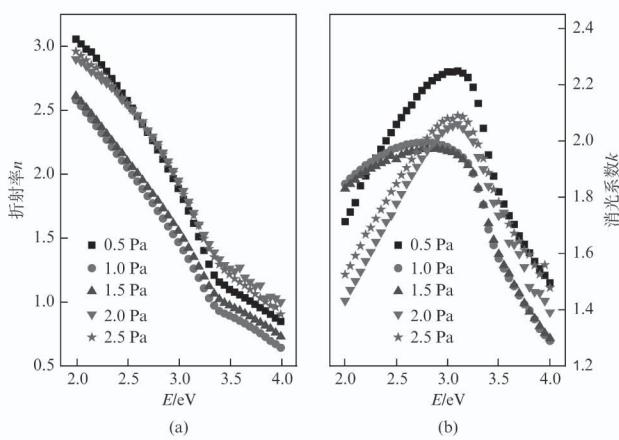


图 3 不同溅射气压沉积的金属锰膜光学常数随入射光子能量的变化曲线 (a) 折射率; (b) 消光系数
Fig. 3 Curves of optical constant versus energy under different pressure (a) Refractive index; (b) Extinction coefficient

通常将入射光子波长为 587.6 nm 的折射率作为材料的折射率 n_D ,为了说明压强对折射率的影响,本文通过表 2 中 f_{Mn} 体积分数计算了硅的体积分数 f_{Si} ,并将 f_{Si} 与折射率 n_D 随压强变化关系表示出,如图 4 所示。由图 4 可知二者随压强变化曲线近似平行,这说明折射率的变化与 Mn 膜致密度关系密切。Johnson^[21]采用快速蒸发制备过渡族金属薄膜,利用反射谱、透射谱得到了能量在 0.5~6.5 eV 过渡族金属薄膜的折射率与消光系数。通过比较 Johnson 试验数据发现,在 1.0 Pa、1.5 Pa 制备的金属锰膜与 Johnson 较一致;Aspnes^[20]给出硅的折射率数值与本文测试的光子能量范围内 0.5 Pa、2.0 Pa、2.5 Pa 三个样品数值较近。综合以上信息可知在 0.5 Pa、2.0 Pa、2.5 Pa 生长的薄膜含有相对较多的衬底信息,而 1.0 Pa、1.5 Pa 生长的薄膜几乎为锰膜,这与拟合得到的锰膜体积分数结论是一致的。因此,薄膜的致密度是影响光学性质的关键因素,这正是图 4 所表达的重要信息。

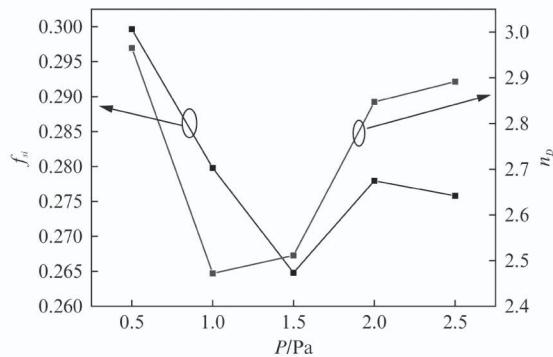


图 4 硅体积分数以及折射率 n_D 随压强变化关系
Fig. 4 Volume fraction of Si and n_D as a function of pressure

在 Johnson 的研究结果中消光系数并未出现图 3(b)所示的吸收峰。由于 1.0 Pa、1.5 Pa 样品很弱的吸收峰与 Johnson 结果较一致,且此时样品致密度相对较好。因此,可以认为致密度是引起吸收峰的原因。其物理机制可以从公式(2)得到说明,由于 0.5 Pa、2.0 Pa、2.5 Pa 样品衬底体积分数较大,因而衬底的裸露使锰膜产生较多的界面等缺陷,缺陷引入了缺陷能级,在合适的入射光子能量下金属中大量电子跃迁至缺陷态,表现式(2)中描述带间跃迁的洛伦兹振子共振吸收,而消光系数与吸收密切相关,共振吸收必然在消光系数曲线上产生吸收峰。

3 结论

用椭圆偏振光谱研究了溅射气压(0.5~2.5 Pa)对磁控溅射制备的金属锰膜光学性质的影响。通过椭偏参量的 Δ 、 ψ 的拟合曲线、均方根误差等判断可知有效介质模型比德鲁得-洛伦兹谐振子模型更有效、更符合薄膜的实际物理结构,拟合结果表明薄膜致密度随气压增加先增大后减少;得到样品的折射率的变化范围在 1.0~3.0 之间且随入射光子能量增加而减少,表现出正常色散,随着溅射气压的增加薄膜折射率先增加后减少,这与不同气压沉积的薄膜致密度有关,气压过低或过高导致薄膜致密度下降,此时薄膜折射率含有衬底的信息,由于衬底折射率大,所以低致密度折射率反而大;消光系数变化范围在 1.2~2.3 之间,且随入射光子能量增加先增加后减少,存在一个共振吸收峰,消光系数随压强变化关系比较复杂,这与薄膜的致密度相关;本文的研究结果对于溅射制备薄膜以及对于金属锰膜光学常数具有重要参考价值。

References

- [1] Udon H, Nakamori K, Takahashi Y, et al. Solution

- Growth and Thermoelectric Properties of Single-Phase MnSi_{1.75-x} [J]. *Journal of electronic materials*. 2011, **40**(5) : 1165 – 1170.
- [2] Rebien M, Henrion W, Angermann H, et al. Interband optical properties of higher manganese silicide thin films [J]. *Applied physics letters*. 2002, **81**(4) : 649 – 651.
- [3] Lange H, Henrion W, Fenske F, et al. Optical interband properties of some semiconducting silicides [J]. *physica status solidi (b)*. 1996, **194**(1) : 231 – 240.
- [4] Hou Q R, Zhao W, Chen Y B, et al. Preparation of n-type nano-scale MnSi_{1.7} films by addition of iron [J]. *Materials Chemistry and Physics*. 2010, **121**(1) : 103 – 108.
- [5] Zhou A J, Zhao X B, Zhu T J, et al. Composites of higher manganese silicides and nanostructured secondary phases and their thermoelectric properties [J]. *Journal of electronic materials*. 2009, **38**(7) : 1072 – 1077.
- [6] Kamilov T S, Khusanov A Z, Bakhydarykhanov M K, et al. Nonselective polycrystalline radiation detectors based on higher manganese silicides [J]. *Technical Physics Letters*. 2002, **28**(11) : 929 – 931.
- [7] Shukurova D M, Orekhov A S, Sharipov B Z, et al. Mn₄Si₇-Si〈Mn〉-Mn₄Si₇ and Mn₄Si₇-Si〈Mn〉-M photodiodes [J]. *Technical Physics*. 2011, **56**(10) : 1423 – 1428.
- [8] Naito M, Nakanishi R, Machida N, et al. Growth of higher manganese silicides from amorphous manganese–silicon layers synthesized by ion implantation [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2012, **272** : 446 – 449.
- [9] Hou Q R, Zhao W, Chen Y B, et al. Preparation of n-type higher manganese silicide films by magnetron sputtering [J]. *International Journal of Modern Physics B*. 2009, **23**(16) : 3331 – 3348.
- [10] Shen Xiangqian, Xie Quan, Xiao Qingquan, et al. Computer simulation of the glow discharge characteristics in magnetron sputtering [J]. *Acta Phys. Sin.* (沈向前, 谢泉, 肖清泉, 等. 磁控溅射辉光放电特性的模拟研究. 物理学报), 2012, **61**(16) : 316 – 321.
- [11] Anooz S B, Schwarzkopf J, Petrik P, et al. Optical constants of MOCVD-grown Aurivillius phases in the Bi₄Ti₃O₁₂-Na_{0.5}B_{10.5}TiO₃ system measured by spectroscopic ellipsometry [J]. *Applied Physics A*. 2011, **105**(1) : 81 – 88.
- [12] Sun Zhaoqi, Cao Chunbing, Song Xueping, et al. Study on Ellipsometric Spectra of ITO film [J]. *Acta Optical Sinica* (孙兆奇, 曹春斌, 宋学萍, 等. 氧化铟锡薄膜的椭偏光谱研究. 光学学报), 2008, **28**(2) : 403 – 408.
- [13] Keita A, Naciri A E, Delachat F, et al. Spectroscopic ellipsometry investigation of the optical properties of optical properties of nanostructured Si/SiNx films [J]. *Journal of Applied Physics*. 2010, **107**(9) : 93516 – 93524.
- [14] Jellison G E, Modine F A. Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region [J]. *Applied Physics Letters*. 1996, **69**(3) : 371 – 373.
- [15] Chen Dong, Mo Dang. Ellipsometric spectra and optical properties of thin goldfilm on Silicon Substrate [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseini* (陈东, 莫党. 硅衬底上薄金膜的椭偏光谱和光学性质. 中山大学学报(自然科学版)), 1987, **2**(02) : 51 – 58.
- [16] Zhang Jinmin, Gao Xiaoyong, Yang Yu, et al. Effects sputtering Ar pressure on the optical constants of Si/Ge multilayers [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (张晋敏, 郜小勇, 杨宇, 等. 溅射气压对 Si/Ge 多层膜结构光学常数的影响. 红外与毫米波学报), 2003, **22**(1) : 77 – 79.
- [17] Wronowska A A, Wronowski A, Kukli N Ski K, et al. Spectroscopic ellipsometry study of the dielectric response of Au–In and Ag–Sn thin-film couples [J]. *Applied Surface Science*. 2010, **256**(15) : 4839 – 4844.
- [18] Johnson P B, Christy R. Optical constants of the noble metals [J]. *Physical Review B*. 1972, **6**(12) : 4370 – 4379.
- [19] Fujiwara H, Koh J, Rovira P I, et al. Assessment of effective-medium theories in the analysis of nucleation and microscopic surface roughness evolution for semiconductor thin films [J]. *Physical Review B*. 2000, **61**(16) : 10832 – 10844.
- [20] Aspnes D E, Studna A A. Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV [J]. *Physical Review B*. 1983, **27**(2) : 985 – 1009.
- [21] Johnson P B, Christy R W. Optical constants of transition metals: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, and Pd [J]. *Physical Review B*. 1974, **9**(12) : 5056 – 5070.